

## **Metode uji standar untuk penetapan air dalam produk petroleum, minyak lumas, dan aditif dengan titrasi *coulometric* Karl Fischer**

***Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration***

**(ASTM D6304-07, IDT)**





© ASTM – All rights reserved

© BSN 2016 untuk kepentingan adopsi standar © ASTM menjadi SNI – Semua hak dilindungi

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun serta dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis BSN

BSN  
Email: [dokinfo@bsn.go.id](mailto:dokinfo@bsn.go.id)  
[www.bsn.go.id](http://www.bsn.go.id)

Diterbitkan di Jakarta



*"This Standard is identical to **ASTM D 6304-07, Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration**, Copyright ASTM International, 100 Barr Harbour Drive, West Conshohocken PA 19428 USA. Reprinted by permission of ASTM International."*

*ASTM International has authorized the distribution of this translation of **SNI 8262:2016**, but recognizes that the translation has gone through a limited review process. ASTM neither represents nor warrants that the translation is technically or linguistically accurate. Only the English edition as published and copyrighted by ASTM shall be considered the official version. Reproduction of this translation, without ASTM's written permission is strictly forbidden under U.S. and international copyright laws.*



## Daftar isi

Daftar isi .....	i
Prakata.....	ii
1 Ruang lingkup .....	1
2 Acuan normatif.....	2
3 Ringkasan metode uji .....	2
4 Arti dan kegunaan.....	3
5 Gangguan .....	3
6 Peralatan.....	4
7 Pereaksi dan material .....	5
8 Pengambilan sampel .....	7
9 Persiapan alat.....	7
10 Kalibrasi dan standardisasi .....	8
11 Prosedur A (acuan massa) .....	9
12 Prosedur B (acuan volume) .....	10
13 Prosedur C (Aksesori evaporator air) .....	11
14 Pemeriksaan <i>quality control</i> .....	12
15 Perhitungan.....	12
16 Pelaporan.....	13
17 Ketelitian dan bias.....	14
18 Kata kunci .....	14
Lampiran (Informatif) X1. Petunjuk penting untuk analisis air dengan <i>coulometric</i> Karl Fischer .....	15
Ringkasan perubahan.....	17



## Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) 8262:2016, *Metode uji standar untuk penetapan air dalam produk petroleum, minyak lumas, dan aditif dengan titrasi coulometric Karl Fischer* merupakan SNI baru. SNI ini merupakan adopsi identik dari ASTM D6304-07, *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration* dengan metode terjemahan.

SNI ini disusun untuk memudahkan pengguna dalam memahami metode uji sehingga dapat menerapkannya dengan baik dan benar.

Untuk tujuan ini telah dilakukan perubahan editorial yaitu tanda titik telah diganti dengan tanda koma dan sebaliknya untuk penulisan bilangan.

SNI ini disusun sesuai dengan ketentuan yang diberikan dalam:

- a) Pedoman Standardisasi Nasional PSN 03.1:2007, Adopsi Standar Internasional dan Publikasi Internasional lainnya, Bagian 1: Adopsi Standar Internasional menjadi SNI (ISO/IEC Guide 21-1:2005, *Regional or national adoption of International Standards and other International Deliverables – Part 1: Adoption of International Standards, MOD*),
- b) Pedoman Standardisasi Nasional (PSN) 08:2007, Penulisan SNI,
- c) Pedoman Standardisasi Nasional (PSN) 10:2012, Adopsi Standar American Society for Testing and Material menjadi Standar Nasional Indonesia.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 75-02 Produk Minyak Bumi, Gas Bumi dan Pelumas dan telah dibahas dalam rapat konsensus lingkup Komite Teknis di Jakarta pada tanggal 5-6 Desember 2013 yang dihadiri oleh wakil dari produsen, konsumen, tenaga ahli, asosiasi dan peneliti serta instansi teknis terkait lainnya.

Apabila pengguna menemukan keraguan dalam standar ini maka disarankan untuk melihat standar aslinya yaitu ASTM D6304-07 dan/atau dokumen terkait lain yang menyertainya.









**Metode uji standar untuk penetapan air dalam produk petroleum, minyak lumas, dan aditif dengan titrasi coulometric Karl Fischer<sup>1</sup>**

**Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration<sup>1</sup>**

**1 Ruang lingkup\***

1.1 Metode ini mencakup penetapan air secara langsung pada kisaran konsentrasi 10 sampai 25 000 mg/kg dalam produk petroleum dan hidrokarbon menggunakan alat otomatis. Metode uji ini juga mencakup analisis tak langsung dari air yang secara termal dipindahkan dari sampel dan disapu dengan gas *inert* kering ke dalam sel titrasi Karl Fischer. Merkaptan, sulfida ( $S^-$  atau  $H_2S$ ), sulfur, dan senyawa lain akan mengganggu (interferensi) dengan metode uji ini (lihat Pasal 5).

1.2 Metode uji ini dapat digunakan bila menggunakan pereaksi *coulometric* Karl Fischer yang tersedia dipasaran dan untuk penetapan air dalam aditif, pelumas, *base oil*, cairan transmisi otomatis, pelarut hidrokarbon, dan produk *petroleum* lainnya. Dengan pemilihan ukuran sampel yang tepat, metode uji ini dapat digunakan untuk penetapan air dalam tingkat konsentrasi dari mg/kg sampai persentase.

1.3 Nilai-nilai dinyatakan dalam satuan SI yang dianggap sebagai standar. Tidak ada satuan lain di dalam standar ini.

<sup>1</sup> Metode uji ini di bawah yuridiksi ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants dan di bawah tanggung jawab dari *Subcommittee* D02.02.0B pada pengambilan sampel, endapan, air. Edisi ini disetujui 15 Juli 2007. Diterbitkan Agustus 2007. Aslinya disetujui pada tahun 1998. Edisi sebelumnya disetujui pada tahun 2004 sebagai D6304-04a<sup>ε1</sup>.

\* Ringkasan Perubahan diberikan pada akhir standar ini.

**1 Scope\***

1.1 This test method covers the direct determination of water in the range of 10 to 25 000 mg/kg entrained water in petroleum products and hydrocarbons using automated instrumentation. This test method also covers the indirect analysis of water thermally removed from samples and swept with dry inert gas into the Karl Fischer titration cell. Mercaptan, sulfide ( $S^-$  or  $H_2S$ ), sulfur, and other compounds are known to interfere with this test method (see Section 5).

1.2 This test method is intended for use with commercially available coulometric Karl Fischer reagents and for the determination of water in additives, lube oils, base oils, automatic transmission fluids, hydrocarbon solvents, and other petroleum products. By proper choice of the sample size, this test method may be used for the determination of water from mg/kg to percent level concentrations.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.02.0B on Sampling, Sediment, Water. Current edition approved July 15, 2007. Published August 2007. Originally approved in 1998. Last previous edition approved in 2004 as D6304-04a<sup>ε1</sup>.

\* A Summary of Changes section appears at the end of this standard.





1.4 Standar ini tidak dimaksudkan untuk memuat segala hal tentang keselamatan, jika ada, yang terkait dengan penggunaannya. Adalah tanggung jawab pengguna standar ini untuk menggunakan langkah keselamatan dan kesehatan yang sesuai serta menentukan keterpakaian batasan aturan sebelum digunakan.

## 2 Acuan normatif

### 2.1 Standar ASTM:<sup>2</sup>

D1193, *Specification for Reagent Water*  
 D1298, *Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*  
 D4052, *Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter*  
 D4057, *Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*  
 D4177, *Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products*  
 D5854, *Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products*  
 E203, *Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*

## 3 Ringkasan metode uji

3.1 Cairan uji diinjeksikan ke dalam ruang titrasi alat *coulometric* Karl Fischer. Iodin untuk reaksi Karl Fischer dihasilkan secara *coulometric* pada anoda. Setelah semua air sudah tertitrasi, iodine sisa dideteksi oleh sebuah detektor titik akhir elektrometri, dan titrasi diakhiri. Berdasarkan reaksi stoikiometri, 1 mol iodine bereaksi dengan 1 mol air; sehingga kuantitas air sebanding dengan jumlah total arus yang terdapat di dalamnya menurut hukum Faraday.

<sup>2</sup> Untuk standar acuan ASTM, kunjungi website ASTM, [www.astm.org](http://www.astm.org), atau hubungi ASTM Customer Service di [service@astm.org](mailto:service@astm.org). Untuk informasi buku tahunan standar ASTM, buka halaman standard's Document Summary di website ASTM.

1.4 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

## 2 Referenced documents

### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

D1193, *Specification for Reagent Water*  
 D1298, *Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*  
 D4052, *Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter*  
 D4057, *Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*  
 D4177, *Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products*  
 D5854, *Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products*  
 E203, *Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*

## 3 Summary of test method

3.1 An aliquot is injected into the titration vessel of a coulometric Karl Fischer apparatus in which iodine for the Karl Fisher reaction is generated coulometrically at the anode. When all of the water has been titrated, excess iodine is detected by an electrometric end point detector and the titration is terminated. Based on the stoichiometry of the reaction, 1 mol of iodine reacts with 1 mol of water; thus, the quantity of water is proportional to the total integrated current according to Faraday's Law.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.





3.2 Injeksi sampel dapat dilakukan dengan ukuran massa atau volume.

3.2 The sample injection can be done either by mass or volume.

3.3 Sampel yang kental dapat dianalisis dengan menggunakan alat tambahan *water vaporizer* yang memanaskan sampel dalam ruang evaporasi, dan uap air dibawa ke sel titrasi Karl Fischer oleh gas pembawa yang bersifat *inert* dan kering.

3.3 The viscous samples can be analyzed by using a water vaporizer accessory that heats the sample in the evaporation chamber, and the vaporized water is carried into the Karl Fischer titration cell by a dry inert carrier gas.

#### 4 Arti dan kegunaan

4.1 Pengetahuan kandungan air minyak lumas, aditif dan produk sejenis penting dalam pembuatan, pembelian, penjualan, atau pemindahan produk petroleum untuk membantu memprediksi kualitas dan karakteristik unjuk kerjanya.

#### 4 Significance and use

4.1 A knowledge of the water content of lubricating oils, additives, and similar products is important in the manufacturing, purchase, sale, or transfer of such petroleum products to help in predicting their quality and performance characteristics.

4.2 Untuk minyak lumas, keberadaan uap air dapat menyebabkan korosi awal dan keausan, peningkatan beban debris mengakibatkan berkurangnya pelumasan dan penyumbatan filter lebih awal, menghalangi kerja aditif, dan membantu pertumbuhan bakteri yang justru tidak diinginkan.

4.2 For lubricating oils, the presence of moisture could lead to premature corrosion and wear, an increase in the debris load resulting in diminished lubrication and premature plugging of filters, an impedance in the effect of additives, and undesirable support of deleterious bacterial growth.

#### 5 Gangguan

5.1 Sejumlah bahan dan beberapa jenis senyawa yang berhubungan dengan reaksi kondensasi dan oksidasi - reduksi dapat mengganggu penetapan air dengan titrasi Karl Fischer. Untuk produk *petroleum*, pengganggu yang sangat umum adalah merkaptan dan sulfida. Pada kandungan sulfur kurang dari 500 mg/kg, gangguan senyawa ini kurang berarti untuk konsentrasi air yang lebih besar dari 0,02 % massa.

#### 5 Interferences

5.1 A number of substances and classes of compounds associated with condensation or oxidation-reduction reactions interferes in the determination of water by Karl Fischer titration. In petroleum products, the most common interferences are mercaptans and sulfides. At levels of less than 500 mg/kg as sulfur, the interference from these compounds is insignificant for water concentrations greater than 0,02 mass %.

**Tabel 1 - Ukuran sample uji berdasarkan kandungan air yang telah diperkirakan**

Konsentrasi air yang telah diperkirakan	Ukuran sample (g atau mL)	µg air tertitrasi
10 – 100 mg/kg atau µg/mL	3,0	30 – 300
10 – 500 mg/kg atau µg/mL	2,0	200 – 1000
0,02 – 0,1 %	1,0	200 – 1000
0,1 – 0,5 %	0,5	500 – 2500
0,5 – 2,5 %	0,25	1 250 - 6 250





Tabel 1 - Test sample size based on expected water content

Expected Water Concentration	Sample size (g or mL)	µg Water Titrated
10 – 100 mg/kg or µg/mL	3,0	30 to 300
10 – 500 mg/kg or µg/mL	2,0	200 to 1000
0,02 – 0,1 %	1,0	200 to 1000
0,1 – 0,5 %	0,5	500 to 2500
0,5 – 2,5 %	0,25	1 250 to 6 250

Untuk informasi lebih lanjut tentang bahan yang mengganggu penetapan air dengan metode titrasi Karl Fischer, lihat metode uji E203. Beberapa pengganggu, seperti keton, dapat diatasi jika menggunakan pereaksi yang sesuai.

For more information on substances that interfere in the determination of water by the Karl Fischer titration method, see Test Method E203. Some interferences, such as ketones, may be overcome if the appropriate reagents are used.

5.2 Pengaruh gangguan merkaptan dan sulfida pada titrasi Karl Fischer untuk air dengan kandungan antara 20 sampai 200 mg/kg belum ditetapkan dengan percobaan. Pada konsentrasi air yang rendah, merkaptan dan sulfida yang lebih besar dari 500 mg/kg dalam bentuk sulfur sangat mengganggu.

5.2 The significance of the mercaptan and sulfide interference on the Karl Fischer titration for water in the 10 to 200 mg/kg range has not been determined experimentally. At these low water concentrations, however, the interference may be expected to be significant for mercaptan and sulfide concentrations of greater than 500 mg/kg as sulfur.

5.3 Petunjuk yang dibutuhkan untuk mendapatkan hasil yang memuaskan disajikan pada Lampiran X1.

5.3 Helpful hints in obtaining reliable results are given in Appendix X1.

## 6 Peralatan

## 6 Apparatus

6.1 Peralatan coulometric Karl Fischer (menggunakan titik akhir elektrometrik) — Rangkaian alat titrasi *coulometric Karl Fischer* otomatis terdiri dari sel titrasi, elektroda platinum, magnetik *stirrer*, dan sebuah unit kendali yang bisa didapatkan di pasar. Petunjuk penggunaan alat ini telah disediakan oleh pabrikan dan tidak dijelaskan disini.

6.1 Coulometric Karl Fischer apparatus (using electrometric end point)—A number of automatic coulometric Karl Fischer titration assemblies consisting of titration cell, platinum electrodes, magnetic stirrer, and a control unit are available on the market. Instructions for operation of these devices are provided by the manufacturers and are not described herein.

6.1.1 Alat tambahan *water vaporizer* — Sejumlah alat tambahan *water vaporizer* otomatis dijual di pasar. Petunjuk penggunaan alat ini telah disediakan oleh pabrikan dan tidak dijelaskan disini.

6.1.1 Water vaporizer accessory—A number of automatic water vaporizer accessories are available on the market. Instructions for the operation of these devices are provided by the manufacturers and are not described herein.

6.2 *Syringe* — sampel dengan mudah ditambahkan ke bejana titrasi menggunakan *syringe* gelas atau plastik sekali pakai dengan *luer fitting* dan jarum-jarum

6.2 *Syringes*— Samples are most easily added to the titration vessel by means of accurate glass or disposable plastic syringes with luer fittings and hypodermic needles of





hipodermik yang panjangnya disesuaikan untuk dapat dicelupkan sampai di bawah permukaan larutan anoda dalam sel saat dimasukkan melalui *inlet port septum*. Lubang jarum yang digunakan harus sekecil mungkin, tapi cukup besar untuk menghindari masalah yang timbul dari *back pressure* atau *blocking* saat pengambilan sample. Ukuran *syringe* yang disarankan adalah:

6.2.1 *Syringe* berukuran sepuluh mikroliter, dengan jarum cukup panjang untuk dapat dicelupkan di bawah permukaan larutan anoda dalam sel saat dimasukkan melalui *inlet port septum* dan berskala pembacaan mendekati 0,1  $\mu\text{L}$  atau yang lebih baik. *Syringe* ini dapat digunakan untuk injeksi sample air dalam jumlah kecil dengan tepat untuk memeriksa performa reagen seperti yang digambarkan pada Pasal 10.

6.2.2 Seperti tertera pada tabel 1, *syringe* dengan kapasitas berikut : 250  $\mu\text{L}$  ketelitian mendekati 10  $\mu\text{L}$ ; 500  $\mu\text{L}$  ketelitian mendekati 2  $\mu\text{L}$ ; 1 mL ketelitian ke 0,01 mL; 2 mL ketelitian ke 0,01 mL; dan 3 mL ketelitian ke 0,01 mL. Disarankan juga menggunakan *syringe* gelas yang kedap-udara dilengkapi dengan *plunger* terbuat dari TFE-florokarbon dan *luer fitting* yang berkualitas.

## 7 Perekasi dan material

7.1 Kemurnian pereaksi — Bahan kimia kelas pereaksi harus digunakan dalam semua pengujian. Kecuali disebutkan lain, semua pereaksi harus memenuhi spesifikasi *Committee on Analytical Reagents* dari *American Chemical Society*<sup>3</sup>, beberapa spesifikasi sudah tersedia. Menggunakan kelas lain, apabila kemurniannya cukup tinggi diizinkan dengan syarat tidak mengurangi ketepatan penetapan.

<sup>3</sup> Reagen Kimia, Kriteria dari *American Chemical Society*, American Chemical Society, Washington, DC. Saran mengenai reagen uji yang tidak diberikan oleh *American Chemical Society*, lihat *Standar Tahunan Untuk Zat Kimia Labor*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., dan *Farmakope US dan Formula Nasional*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

suitable length to dip below the surface of the anode solution in the cell when inserted through the inlet port septum. The bores of the needles used shall be kept as small as possible, but large enough to avoid problems arising from back pressure or blocking while sampling. Suggested syringe sizes are as follows:

6.2.1 Ten microlitres, with a needle long enough to dip below the surface of the anode solution in the cell when inserted through the inlet port septum and graduated for readings to the nearest 0,1  $\mu\text{L}$  or better. This syringe can be used to accurately inject a small quantity of water to check reagent performance as described in Section 10.

6.2.2 As identified in Table 1, syringes of the following capacities: 250  $\mu\text{L}$  accurate to the nearest 10  $\mu\text{L}$ ; 500  $\mu\text{L}$  accurate to the nearest 2  $\mu\text{L}$ ; 1 mL accurate to the nearest 0,01 mL; 2 mL accurate to the nearest 0,01 mL; and 3 mL accurate to the nearest 0,01 mL. A quality gas-tight glass syringe with a TFE-fluorocarbon plunger and luer fitting is recommended.

## 7 Reagents and materials

7.1 Purity of reagents—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, all reagents shall conform to the specifications of the *Committee on Analytical Reagents* of the *American Chemical Society*<sup>3</sup>, where such specifications are available. Use other grades, provided the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

<sup>3</sup> *Reagent Chemicals*, *American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.





7.2 Kemurnian air — kecuali disebutkan lain, acuan terhadap air yang digunakan harus memenuhi syarat sebagai air pereaksi seperti yang dinyatakan dalam spesifikasi D1193 tipe II.

7.3 *Xylene*, Kelas pereaksi, dengan kandungan air kurang dari 100 sampai 200 mg/kg, dikeringkan di atas *molecular sieve* (**Peringatan** — Mudah menyala. Uap berbahaya).

7.4 Pereaksi Karl Fischer, pereaksi standar komersial dapat digunakan sebagai pereaksi pada titrasi *coulometric Karl Fischer*.

7.4.1 Larutan anoda — Campur enam bagian larutan anoda Karl Fischer komersial dengan empat bagian *xylene* kelas pereaksi dengan basis volume. Larutan anoda Karl Fischer yang baru dibuat yang harus digunakan. Bagian lain larutan anoda dan *xylene* bisa digunakan dan ditentukan untuk beberapa pereaksi, alat, dan uji sample. Beberapa sample tidak memerlukan *xylene*, sementara yang lain membutuhkan efek pelarut *xylene* (**Peringatan** — mudah menyala, bersifat racun jika terhirup, tertelan, atau diserap kulit).

**CATATAN 1** Toluena dapat digunakan sebagai pengganti *xylene*. Akan tetapi, data presisi pada Pasal 17 diperoleh dengan menggunakan *xylene*.

7.4.2 Larutan katoda — Gunakan larutan standar katoda Karl Fischer yang tersedia. Harus menggunakan larutan yang baru dibuat (**Peringatan** — mudah menyala, bisa fatal jika terhirup, tertelan, atau diserap kulit. Kemungkinan menyebabkan kanker).

7.4.3 Jika sampel yang dianalisis mengandung keton, gunakan pereaksi komersial yang khusus dimodifikasi sesuai dengan perlakuan terhadap keton.

**CATATAN 2** Beberapa laboratorium menambahkan pereaksi pengekan keton sebagai bagian prosedur analitis standar mereka karena sering dalam sampel tidak ketahui kandungan keton ada atau tidak.

7.2 Purity of water— Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type II of Specification D1193.

7.3 *Xylene*, reagent grade, less than 100 to 200 mg/kg water, dried over a molecular sieve (**Warning**—Flammable. Vapor harmful).

7.4 Karl Fischer reagent, standard commercially available reagents for coulometric Karl Fischer titrations.

7.4.1 Anode solution— Mix six parts of commercial Karl Fischer anode solution with four parts of reagent grade *xylene* on a volume basis. Newly made Karl Fischer anode solution shall be used. Other proportions of anode solution and *xylene* may be used and determined for a particular reagent, apparatus, and sample tested. Some samples may not require any *xylene*, whereas others will require the solvent effect of the *xylene* (**Warning**—Flammable, toxic if inhaled, swallowed, or absorbed through skin).

**NOTE 1** Toluene may be used in place of *xylene*. However, the precision data in Section 17 were obtained using *xylene*.

7.4.2 Cathode solution— Use standard commercially available cathode Karl Fischer solution. Newly made solution shall be used (**Warning**—Flammable, may be fatal if inhaled, swallowed, or absorbed through skin. Possible cancer hazard).

7.4.3 If the sample to be analyzed contains ketone, use commercially available reagents that have been specially modified for use with ketones.

**NOTE 2** Some laboratories add the ketone suppressing reagent as part of their standard analytical procedure since often the laboratory does not know whether the sample contains ketone.





7.5 Heksana, kelas pereaksi, dengan kandungan air kurang dari 100 sampai 200 mg/kg, dikeringkan di atas *molecular sieve* (**Peringatan** — Mudah menyala. Uap berbahaya).

7.6 *White mineral oil* — Juga disebut minyak parafin atau mineral termasuk kelas pereaksi.

7.7 *Molecular sieve 5Å* — berukuran 8 sampai 12 mesh.

## 8 Pengambilan sampel

8.1 Pengambilan sampel didefinisikan sebagai semua langkah yang diperlukan untuk mendapatkan larutan yang mewakili isi semua pipa, tangki atau sistem lain, dan untuk meletakkan sampel ke dalam suatu wadah untuk dianalisis di suatu laboratorium atau fasilitas uji.

8.2 Sampel laboratorium — sampel produk *petroleum* yang dikirim ke laboratorium atau fasilitas uji untuk dianalisis dengan metode uji ini. Hanya sampel yang mewakili yang diperoleh dengan tata cara D4057 dan D4177 serta ditangani dan dicampur sesuai dengan tata cara D5854, dapat digunakan untuk memperoleh sampel laboratorium.

**CATATAN 3** Contoh dari sampel laboratorium termasuk botol dari pengambilan sampel secara manual, wadah dari alat pengambil sampel otomatis, dan simpan wadah penyimpanan produk dari analisis sebelumnya.

8.3 Spesimen uji — larutan uji yang diperoleh dari sampel laboratorium akan dianalisis menggunakan metode ini. Sekali diambil, gunakan semua larutan dalam menganalisis.

8.4 Pilih ukuran spesimen uji seperti yang tertera pada Tabel 1 berdasarkan konsentrasi air yang telah diperkirakan.

## 9 Persiapan alat

9.1 Ikuti petunjuk dari pabrikan dalam persiapan dan pengoperasian peralatan titrasi.

7.5 Hexane, reagent grade, less than 100 to 200 mg/kg water (**Warning**—Flammable. Vapor harmful). Dried over molecular sieve.

7.6 White mineral oil— Also called paraffin oil or mineral oil. Reagent grade.

7.7 Molecular sieve 5Å— 8 to 12 mesh.

## 8 Sampling

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot representative of the contents of any pipe, tank, or other system and to place the sample into a container for analysis by a laboratory or test facility.

8.2 Laboratory sample— The sample of petroleum product presented to the laboratory or test facility for analysis by this test method. Only representative samples obtained as specified in Practices D4057 and D4177 and handled and mixed in accordance with Practice D5854 shall be used to obtain the laboratory sample.

**NOTE3** Examples of laboratory samples include bottles from a manual sampling, receptacles from automatic samplers, and storage containers holding a product from a previous analysis.

8.3 Test specimen—The aliquot obtained from the laboratory sample for analysis by this test method. Once drawn, use the entire portion of the test specimen in the analysis.

8.4 Select the test specimen size as indicated in Table 1 based on the expected water concentration.

## 9 Preparation of apparatus

9.1 Follow the manufacturer's directions for preparation and operation of the titration apparatus.





9.2 Kedapkan semua sambungan ke bejana untuk mencegah uap air dari atmosfer masuk ke dalam peralatan.

9.3 Tambahkan larutan anoda Karl Fischer ke wadah anoda (*outer*). Tambahkan larutan tersebut sampai batas yang ditentukan oleh pabrikan.

9.4 Tambahkan larutan katoda Karl Fischer ke wadah katoda (*inner*). Tambahkan larutan tersebut sampai 2 atau 3 mm di bawah batas larutan pada wadah anoda.

9.5 Hidupkan alat dan jalankan *magnetic stirrer* pada putaran lambat. Biarkan *residual moisture* dalam ruang titrasi tertitrasi sampai titik akhir tercapai. Hentikan langkah pada tahapan ini sampai arus balik (atau laju titrasi balik) menjadi tetap atau kurang dari nilai maksimal yang disarankan oleh pabrikan.

**CATATAN 4** *High background current* untuk waktu yang lama dapat terjadi karena ada *moisture* pada dinding dalam bejana titrasi. Pengocokan ruang titrasi secara perlahan (atau kocokan lebih keras) akan mencuci isi di dalamnya dengan elektrolit. Biarkan titrator tetap bekerja sampai keadaan yang stabil hingga *low background current* tercapai.

9.2 Seal all joints and connections to the vessel to prevent atmospheric moisture from entering the apparatus.

9.3 Add the Karl Fischer anode solution to the anode (*outer*) compartment. Add the solution to the level recommended by the manufacturer.

9.4 Add the Karl Fischer cathode solution to the cathode (*inner*) compartment. Add the solution to a level 2 to 3 mm below the level of the solution in the anode compartment.

9.5 Turn on the apparatus and start the magnetic stirrer for a smooth stirring action. Allow the residual moisture in the titration vessel to be titrated until the end point is reached. Do not proceed beyond this stage until the background current (or background titration rate) is constant and less than the maximum recommended by the manufacturer of the instrument.

**NOTE4** High background current for a prolonged period may be due to moisture on the inside walls of the titration vessel. Gentle shaking of the vessel (or more rigorous stirring action) will wash the inside with electrolyte. Keep the titrator on to allow stabilization to a low background current.

## 10 Kalibrasi dan standardisasi

10.1 Secara prinsip, standardisasi tidak diperlukan karena air yang dititrasi merupakan fungsi langsung nilai dari arus yang digunakan dalam satuan coulombs. Akan tetapi, baik buruknya kinerja pereaksi dalam penggunaan harus dapat dipantau secara berkala dengan menginjeksikan air yang sudah diketahui jumlahnya (lihat subpasal 7.2) yang mewakili rentang konsentrasi air yang akan ditentukan dalam sampel. Sebagai contoh, dapat diinjeksikan 10 000 µg atau 10 µL air secara tepat untuk digunakan memeriksa kinerja pereaksi. Interval yang disarankan adalah pertama menggunakan pereaksi baru kemudian setiap 10 kali penetapan. (lihat subpasal 11.3)

## 10 Calibration and standardization

10.1 In principle, standardization is not necessary since the water titrated is a direct function of the coulombs of electricity consumed. However, reagent performance deteriorates with use and shall be regularly monitored by accurately injecting a known quantity of water (see 7.2) that is representative of the typical range of water concentrations being determined in samples. As an example, one may accurately inject 10 000 µg or 10 µL of water to check reagent performance. Suggested intervals are initially with fresh reagent and then after every ten determinations (see 11.3).





## 11 Prosedur A (acuan massa)

11.1 Tambahkan pelarut baru ke dalam ruang anoda dan katoda dari bejana titrasi dan lakukan penetapan titik akhir sesuai Pasal 9.

11.2 Tambahkan spesimen uji produk petroleum ke bejana titrasi menggunakan metode berikut :

11.2.1 Lakukan pembersihan, mulai dengan *syringe* bersih dan kering dengan kapasitas yang sesuai (lihat Tabel 1 dan Catatan 5), hisap sampel dan buang ke pembuangan sedikitnya 3 kali. Hisap sebagian sampel lagi, bersihkan jarum dengan tisu, dan timbang *syringe* beserta isinya dengan ketelitian pembacaan 0,1 mg. Masukkan jarum melalui *inlet port septum*, mulai titrasi, dan dengan ujung jarum berada dibawah permukaan cairan, injeksikan spesimen uji. Ambil *syringe*, lap bersih dengan tisu dan timbang kembali sampai ketelitian pembacaan 0,1 mg. Setelah titik akhir tercapai, catat berat air (mikrogram) yang tertitrasi.

**CATATAN 5** Jika konsentrasi air dalam sampel tidak diketahui, disarankan memulai pengujian dengan porsi percobaan kecil untuk menghindari kelebihan waktu titrasi dan menghabiskan pereaksi. Pengaturan lanjutan dari jumlah sampel bisa disesuaikan menurut kebutuhan.

11.2.2 Jika *background current* atau laju titrasi kembali ke suatu pembacaan yang stabil pada akhir titrasi seperti pada subpasal 9.5, penambahan spesimen dapat dilakukan seperti pada 11.2.1.

11.3 Ganti larutan apabila salah satu dari beberapa hal berikut terjadi dan ulangi persiapan alat seperti yang dijelaskan pada Pasal 9.

11.3.1 *Background current* tinggi dan tak stabil terjadi secara terus-menerus.

11.3.2 Terjadi pemisahan fasa dalam ruang anoda atau minyak melapisi elektroda.

11.3.3 Jumlah total minyak yang ditambahkan pada tabung titrasi melebihi seperempat volume larutan dalam ruang

## 11 Procedure A (by Mass)

11.1 Add newly made solvents to the anode and cathode compartments of the titration vessel and bring the solvent to end-point conditions as described in Section 9.

11.2 Add the petroleum product test specimen to the titration vessel using the following method:

11.2.1 Starting with a clean, dry syringe of suitable capacity (see Table 1 and Note 5), withdraw and discard to waste at least three portions of the sample. Immediately withdraw a further portion of sample, clean the needle with a paper tissue, and weigh the syringe and contents to the nearest 0,1 mg. Insert the needle through the inlet port septum, start the titration, and with the tip of the needle just below the liquid surface, inject the test specimen. Withdraw the syringe, wipe clean with a paper tissue, and reweigh the syringe to the nearest 0,1 mg. After the end point is reached, record the micrograms of water titrated.

**NOTE5** If the concentration of water in the sample is completely unknown, it is advisable to start with a small trial portion of sample to avoid excessive titration time and depletion of the reagents. Further adjustment of the aliquot size may then be made as necessary.

11.2.2 When the background current or titration rate returns to a stable reading at the end of the titration as discussed in 9.5, additional specimens may be added as per 11.2.1.

11.3 Replace the solutions when one of the following occurs and then repeat the preparation of the apparatus as in Section 9.

11.3.1 Persistently high and unstable background current.

11.3.2 Phase separation in the anode compartment or oil coating the electrodes.

11.3.3 The total oil content added to the titration vessel exceeds one quarter of the volume of solution in the anode





anoda.

11.3.4 Larutan dalam bejana titrasi telah berada lebih dari satu minggu.

11.3.5 Peralatan menampilkan pesan yang salah yang menyarankan penggantian elektrolit secara langsung atau tidak — lihat pedoman pengoperasian peralatan.

11.3.6 Hasil injeksi 10  $\mu\text{L}$  air di luar rentang  $(10\,000 \pm 200) \mu\text{g}$ .

11.4 Bersihkan wadah anoda dan katoda secara menyeluruh dengan *xylene* jika tabung terkontaminasi oleh produk. Jangan pernah menggunakan aseton atau jenis keton lain. Penyumbatan *frit* pemisah antar ruang dapat menyebabkan alat menjadi malfungsi.

11.5 Untuk produk yang terlalu kental untuk disuntikkan, tambahkan sampel dalam botol yang bersih dan kering serta timbang sampel dan botolnya. Pindahkan sejumlah sampel yang diperlukan dengan cepat ke ruang titrasi menggunakan alat yang cocok, seperti *dropper*. Timbang kembali botol. Titrasi sampel sesuai subpasal 11.2.

compartment.

11.3.4 The solutions in the titration vessel are greater than one week old.

11.3.5 The instrument displays error messages that directly or indirectly suggest replacement of the electrolytes—see instrument operating manual.

11.3.6 The result of a 10  $\mu\text{L}$  injection of water is outside  $(10\,000 \pm 200) \mu\text{g}$ .

11.4 Thoroughly clean the anode and cathode compartment with *xylene* if the vessel becomes contaminated with product. Never use acetone or similar ketones. Clogging of the frit separating the vessel compartments will cause instrument malfunction.

11.5 For products too viscous to draw into a syringe, add the sample to a clean, dry bottle and weigh the bottle and product. Quickly transfer the required amount of sample to the titration vessel by suitable means, such as with a dropper. Reweigh the bottle. Titrate the sample as in 11.2.

## 12 Prosedur B (acuan volume)

12.1 Ikuti langkah 11.2.1 sampai 11.5 pada prosedur A, ambil ukuran sampel dalam volume, bukan massa.

**CATATAN 6** Sejumlah volume larutan dititrasi sampai titik akhir elektrometri menggunakan alat *coulometric* Karl Fischer. Langkah yang dijelaskan pada prosedur A dapat diikuti, kecuali yang telah dicatatkan. Metode injeksi berdasarkan volume dapat diterapkan hanya apabila tekanan uap dan viskositas sampel memungkinkan penetapan secara akurat dari sejumlah volume sampel.

**CATATAN 7** Prosedur penentu untuk penetapan air dalam produk *petroleum* cair dengan titrasi *coulometric* Karl Fischer adalah prosedur A, yang menggunakan pengukuran massa dari spesimen uji.

**CATATAN 8** Keberadaan gelembung udara dalam *syringe* merupakan sumber ketidakpastian. Kecendrungan produk membentuk gelembung udara merupakan fungsi tipe produk dan tekanan

## 12 Procedure B (by volume)

12.1 Follow steps 11.2.1 through 11.5 from Procedure A, taking sample by volume instead of mass.

**NOTE 6** A volume aliquot of the product is titrated to an electrometric end point using a coulometric Karl Fischer apparatus. The steps described in Procedure A are followed except as noted. The volume injection method is applicable only when the vapor pressure and viscosity of the sample permit an accurate determination of the volume of the sample.

**NOTE 7** The referee procedure for determination of water in liquid petroleum products by coulometric Karl Fischer titration is Procedure A, which uses a mass measurement of the product test specimen.

**NOTE 8** The presence of gas bubbles in the syringe can be a source of uncertainty. The tendency of product to form gas bubbles is a function of product type and corresponding vapor





uapnya. Produk kental sulit diukur secara volumetris menggunakan *syringe* dengan presisi.

pressure. Viscous products can prove to be difficult to measure volumetrically with a precision syringe.

**CATATAN 9** Petunjuk yang berguna untuk mendapatkan hasil yang masuk akal terdapat pada Lampiran X1.

**NOTE 9** Helpful hints in obtaining reliable results are given in Appendix X1.

### 13 Prosedur C (aksesori evaporator air)

### 13 Procedure C (water evaporator accessory)

13.1 Jika menggunakan alat tambahan evaporator air untuk sampel yang sulit dianalisis oleh prosedur A atau B karena kekentalannya, gangguan matriks, atau konsentrasi air sangat kecil (contoh, <100 mg/kg), tambahkan minyak putih ke alat tambahan evaporator. Alirkan gas nitrogen sekitar 300 mL/menit melewati minyak. Panaskan minyak sampai suhu yang disarankan oleh pabrikan peralatan untuk jenis produk yang sesuai.

13.1 If using the water evaporator accessory for samples difficult to analyze by Procedure A or B due to sample viscosity, matrix interference, or extremely small concentrations of water (for example, <100 mg/kg), add 10 mL of white oil to the evaporator accessory. Bubble dry nitrogen gas at about 300 mL/min through the oil. Heat the oil to the temperature suggested by the instrument manufacturer for a particular product type.

13.2 Larutkan ( $5 \pm 0,01$ ) g yang ditimbang secara tepat dari sampel yang kental dalam labu ukur 10 mL. Tambahkan sampai batas volume dengan heksana kering. Kocok sampel sampai larut sempurna dalam pelarut.

13.2 Dissolve ( $5 \pm 0,01$ ) g of accurately weighed viscous sample in a 10 mL volumetric flask. Make up to volume with dried hexane. Shake the sample until it is completely dissolved in the solvent.

**CATATAN 10** Semua peralatan gelas harus kering sebelum digunakan. Kontaminasi dalam jumlah kecil oleh *moisture* akan memberikan hasil *error*. Lakukan beberapa langkah awal penetapan dengan standar yang kandungannya telah diketahui untuk menentukan bahwa sistem beroperasi dengan benar. Standar air dalam alkohol harus ditutup erat dengan tutup karet *septa* dari pada *stopper* karet.

**NOTE10** All parts of the glass assembly must be thoroughly dry before use. The smallest amount of contamination by moisture will cause erroneous results. Perform several preliminary runs with known content standards to determine that the system is operating correctly. Water-in alcohol standards must be capped with rubber septa rather than rubber stoppers.

13.3 Injeksikan 1 mL sampel terlarut ke dalam rangkaian evaporator. Mulailah tahapan operasi. Ikuti langkah pada 11.1 sampai 11.5 pada prosedur A. Setelah titik akhir tercapai, catat mikrogram air tertitiasi dari pembacaan digital pada peralatan.

13.3 Inject 1 mL of dissolved sample into the evaporator assembly. Start the operating sequence. Follow steps 11.1 through 11.5 in Procedure A. After the end point is reached, record the micrograms of water titrated from the digital readout on the instrument.





## 14 Pemeriksaan *quality control*

14.1 Pastikan kinerja peralatan atau prosedur tiap hari apabila digunakan dengan menganalisis suatu sampel QC yang mewakili jenis sampel yang biasa dianalisis secara tipikal. Frekuensi kontrol kualitas harus ditingkatkan jika sampel dalam jumlah besar dianalisis secara rutin. Jika analisis menunjukkan secara statistik terkontrol, frekuensi QC dapat dikurangi. Analisis hasil dari sampel QC ini dapat dilakukan dengan menggunakan teknik *control chart*<sup>4</sup> atau teknik statistik lainnya.

Jika penetapan hasil sampel QC mengakibatkan laboratorium berada dalam kondisi tak terkontrol, seperti melewati batas kontrol laboratorium, selidiki dan koreksi kembali metode uji dan atur ke kondisi terkontrol. Sejumlah besar persediaan sampel QC harus tersedia dalam jangka waktu yang lama, harus tetap homogen dan stabil selama dalam kondisi penyimpanan. Dalam proses pemantauan proses pengukuran, pengguna metode perlu menentukan nilai rata-rata dan batasan kontrol dari sampel QC. Ketelitian sampel QC harus dicek berdasarkan ketelitian metode ASTM untuk memastikan kualitas.

## 15 Perhitungan

15.1 Hitung konsentrasi air dalam mg/kg atau µL/mL dari sampel sesuai dengan :

$$\text{Kadar air, mg/kg atau } \mu\text{g/g} = \frac{W_1}{W_2}, \text{ atau}$$

$$\text{Kadar air, } \mu\text{L/mL} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

keterangan :

$W_1$  = massa air tertitrasi, µg,

$W_2$  = massa sample yang digunakan, g

$V_1$  = volume air tertitrasi, µL, dan

$V_2$  = volume sample yang digunakan, mL.

<sup>4</sup> ASTM MNL7, *Manual untuk presentasi analisis Data Control Chart*, edisi ke-6, bagian 3: *Control chart* untuk perseorangan, ASTM Internasional, W. Conshohocken, PA.

## 14 Quality control checks

14.1 Confirm the performance of the instrument or the procedure each day it is in use by analyzing a QC sample that is representative of samples typically analyzed. Quality control frequency should be increased if a large number of samples are routinely analyzed. If the analysis is shown to be in statistical control, QC frequency may be reduced. Analysis of result(s) from these QC samples may be performed using control chart techniques<sup>4</sup> or other statistical techniques.

If the QC sample result determined causes the laboratory to be in an out-of-control situation, such as exceeding the laboratory's control limits, investigate and take corrective action to bring the test back into control before proceeding. An ample supply of QC sample material shall be available for the intended period of use and shall be homogeneous and stable under the anticipated storage conditions. Prior to monitoring the measurement process, the user of the method needs to determine the average value and control limits of the QC sample. The QC sample precision shall be checked against the ASTM method precision to ensure data quality.

## 15 Calculation

15.1 Calculate the water concentration in mg/kg or µL/mL of the sample as follows:

$$\text{water, mg/kg or } \mu\text{g/g} = \frac{W_1}{W_2}, \text{ or}$$

$$\text{water, } \mu\text{L/mL} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

where:

$W_1$  = mass of water titrated, µg,

$W_2$  = mass of sample used, g,

$V_1$  = volume of water titrated, µL, and

$V_2$  = volume of sample used, mL.

<sup>4</sup> ASTM MNL7, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis*, 6<sup>th</sup> Edition, Section 3: Control Charts for Individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA.





15.2 Hitung konsentrasi air, dalam persen massa atau persen volume, sebagai berikut :

$$\text{Kadar air, persen massa} = \frac{W_1}{10\,000 \times W_2}, \text{ atau}$$

$$\text{Kadar air, } \mu\text{L/mL} = \frac{V_1}{10 \times V_2} \quad (2)$$

keterangan  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  sama pada keterangan subpasal 15.1.

15.3 Gunakan persamaan berikut untuk menghitung kadar air dalam sampel dari satuan persen volume ke persen massa, atau persen massa ke persen volume.

$$\% \text{ volume air} = \% \text{ massa air} \times (\text{massa jenis sampel pada } t / \text{massa jenis air pada } t) \quad (3)$$

$$\% \text{ Massa air} = \% \text{ volume air} / \text{massa jenis sampel pada } t / \text{massa jenis air padat} \quad (4)$$

Keterangan :

$t$  = temperatur uji 15.3.1 Massa jenis dapat diukur menggunakan metode uji D1298 atau D4052. Apabila masa jenis diukur dalam satuan g/mL dan massa jenis air pada temperatur pengujian dianggap 1 g/mL, maka Persamaan 5 dan 6 dapat disederhanakan menjadi:

$$\% \text{ volume air} = \% \text{ massa air} \times \text{massa jenis sampel pada } t \text{ (g/mL)} \quad (5)$$

$$\% \text{ masa air} = \% \text{ volume air} / \text{massa jenis sampel padat (g/mL)} \quad (6)$$

## 16 Pelaporan

16.1 Laporkan konsentrasi air (mg/kg) dengan ketelitian pembacaan sampai mendekati 0,01 % massa atau dalam satuan  $\mu\text{L/mL}$  sampai mendekati 0,01 % volume.

16.2 Laporkan konsentrasi air sebagai hasil pengujian dengan metode D6304, prosedur A, prosedur B atau prosedur C.

15.2 Calculate the water concentration, in mass or volume %, of the sample as follows:

$$\text{water, massa\%} = \frac{W_1}{10\,000 \times W_2}, \text{ or}$$

$$\text{volume\%} = \frac{V_1}{10 \times V_2} \quad (2)$$

where  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $V_1$ , and  $V_2$  are same as in 15.1.

15.3 Use the following equations for calculating the water content of the sample in units of volume % from mass %, or of mass % from volume %.

$$\text{water, volume \%} = \text{water, mass \%} \times (\text{density of sample at } t / \text{density of water at } t) \quad (3)$$

$$\text{water, mass \%} = \text{water, volume \%} / (\text{density of sample at } t / \text{density of water at } t) \quad (4)$$

Where :

$t$  = test temperature 15.3.1 Density may be measured using approved test methods such as Test Method D1298 and Test Method D4052. If the density is measured in units of g/mL and the density of water at test temperature is assumed to be 1 g/mL, Eq 5 and Eq 6 simplify to:

$$\text{water, volume\%} = \text{water, mass\%} \times \text{density of sample at } t \text{ (g/mL)} \quad (5)$$

$$\text{water, mass\%} = \text{water, volume \%} / \text{density of sample at } t \text{ (g/mL)} \quad (6)$$

## 16 Report

16.1 Report the water concentration to the nearest whole (mg/kg), nearest 0,01 mass%, nearest whole  $\mu\text{L/mL}$ , or nearest 0,01 volume %.

16.2 Report the water concentration as obtained by Test Method D6304, Procedure A, Procedure B, or Procedure C.



## 17 Ketelitian dan bias<sup>5</sup>

17.1 Ketelitian metode uji ini yang ditentukan dengan perhitungan secara statistik antar laboratorium adalah sebagai berikut :

17.1.1 *Repeatability* — Perbedaan antara dua hasil uji, yang diperoleh dari operator yang sama, dengan peralatan yang sama, pada kondisi operasi yang tetap, dengan material uji yang sama, dalam jumlah pengujian yang banyak, dalam operasi yang normal dan benar dari metode uji, yang melebihi nilai berikut hanya satu dalam dua puluh kasus.

17.1.2 *Reproducibility*— Perbedaan antara dua hasil uji tunggal dan independen, yang diperoleh dari operator yang berbeda, bekerja dalam laboratorium yang berbeda, dengan material uji yang sama, dalam jumlah pengujian yang banyak, dalam operasi yang normal dan benar dari metode uji, yang melebihi nilai berikut hanya satu dalam 20 kasus.

	<i>Volumetric Injection</i>	<i>Mass Injection</i>
Repeatability	$0,08852 x^{0,7}$ volume %	$0,03813 x^{0,6}$ mass %
Reproducibility	$0,5248 x^{0,7}$ volume %	$0,4243 x^{0,6}$ mass %

Keterangan : x rata-rata dari beberapa pengukuran.

17.2 Bias — Metode uji ini tidak memiliki *bias* karena penetapan *coulometric* hanya berlaku untuk metode ini saja.

## 18 Kata kunci

18.1 Titrasi *coulometric*; titrasi Karl Fischer; air

## 17 Precision and bias<sup>5</sup>

17.1 The precision of this test method as determined by the statistical examination of interlaboratory test results is as follows:

17.1.1 *Repeatability*— The difference between successive results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in 1 case in 20.

17.1.2 *Reproducibility*— The difference between 2 single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test materials would, in the long run, exceed the following values in only 1 case in 20.

where x is the mean of duplicate measurements.

17.2 Bias—This test method has no bias since the coulometric determination can be defined only in terms of this test method.

## 18 Keywords

18.1 coulometric titration; Karl Fischer titration; water

<sup>5</sup> Data pendukung sudah diisikan dalam Kantor Pusat ASTM Internasional dan bisa diperoleh melalui *Research Report* RR: D02-1436.

<sup>5</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting *Research Report* RR: D02-1436.





## Lampiran (informatif)

### X1. Petunjuk penting untuk analisis air dengan *coulometric* Karl Fischer

X1.1 Tindakan pencegahan berikut diperlukan untuk memperoleh hasil yang akurat dan teliti dengan metode ini. Beberapa saran juga dijelaskan pada teks metode ini, tapi disini dirangkum untuk mempermudah acuan.

X1.1.1 Senyawa-senyawa yang mengganggu titrasi seperti: merkaptan, sulfida, amina, keton, aldehid, zat pengoksidasi dan pereduksi, dan sebagainya. Beberapa gangguan dapat dihilangkan dengan menambahkan pereaksi yang sesuai, sebagai contoh untuk gangguan aldehid dan keton tambahkan asam benzoat atau asam suksinat.

X1.1.2 Pada konsentrasi air kecil (% massa <0,02), gangguan dari merkaptan dan sulfida (> 500 mg/kg dalam bentuk sulfur) menjadi signifikan/penting (lihat metode uji E203).

X1.1.3 Semua peralatan dibersihkan dari *moisture* dengan cermat. Cuci semua *syringe*, jarum, dan botol timbang dengan aseton anhidrat setelah dibersihkan. Lalu keringkan dalam oven 100 °C kurang lebih satu jam dan simpan dalam desikator secepatnya.

X1.1.4 Isi botol sampel yang kering dan dingin secepatnya dengan sampel baru sampai ketinggian 15 mm dari atas dan tutup.

X1.1.5 Setelah memindahkan larutan sampel dari botol dengan *syringe* hipodermik kering, injeksikan nitrogen cair ke dalam botol sampel dengan *syringe* untuk mengganti sampel yang diambil.

X1.1.6 Keberadaan gelembung udara dalam *syringe* bisa menyebabkan kesalahan. Sampel kental sulit untuk diukur dengan *syringe*. Dalam kasus ini, ambil ukuran sampel dalam satuan massa bukan volume.

## Appendix (Nonmandatory Information)

### X1. Helpful hints for coulometric Karl Fischer water analysis

X1.1 Following precautions are suggested to obtain accurate and precise results by this test method. Some of these suggestions are also described in the text of the test method, but are compiled here for easy reference.

X1.1.1 A number of chemicals interfere in this titration: mercaptans, sulfides, amines, ketones, aldehydes, oxidizing and reducing agents, and so forth. Some of the interferences can be eliminated by addition of suitable reagents, for example, addition of benzoic or succinic acid for aldehyde and ketone interference.

X1.1.2 At low water concentrations (<0,02 mass %), the interference by mercaptan and sulfide (>500 mg/kg as sulfur) may be significant (see Test Method E203).

X1.1.3 All equipment should be scrupulously clean of moisture. Rinse all syringes, needles, and weighing bottles with anhydrous acetone after cleaning. Then dry in an oven at 100 °C for at least an hour and store immediately in a desiccator.

X1.1.4 Fill the dry cooled sample bottle as rapidly as possible with the sample within 15 mm of the top and immediately seal.

X1.1.5 After removing a sample aliquot from the bottle with a dry hypodermic syringe, inject dry nitrogen into the sample bottle with the syringe to displace the removed sample void.

X1.1.6 The presence of gas bubbles in the syringe may be a source of uncertainty. Viscous samples may be difficult to measure with a precision syringe. In such cases, taking the sample aliquot by mass is preferred to volume measurement.





X1.1.7 Walaupun standarisasi tidak begitu penting dalam titrasi kolometri, kinerja pereaksi menurun selama penggunaan dan harus dipantau dengan menginjeksikan 10 000 µg atau 10 µL air murni. Interval yang disarankan adalah waktu pertama kali menggunakan pereaksi baru kemudian setiap 10 kali penetapan.

X1.1.8 Bilas *syringe* kurang lebih tiga kali dengan sampel dan buang sebelum menginjeksikan larutan yang akan diuji ke dalam tabung titrasi.

X1.1.9 Selama persiapan menggunakan blanko, *high background current* pada waktu awal mungkin terjadi karena adanya embun di dinding tabung titrasi. Cuci tabung bagian dalam dengan elektrolit dan kocok atau gunakan *stirrer* yang lebih kuat.

X1.1.10 *Frit* yang memisahkan antar bejana mungkin bisa tersumbat oleh sisa sampel; bongkar peralatan bila ini terjadi dan bersihkan *frit* dengan asam.

X1.1.11 Ganti larutan apabila salah satu dari beberapa hal berikut terjadi dan ulangi persiapan alat seperti yang dijelaskan pada Pasal 9.

X1.1.11.1 *High background current* dan tak stabil terjadi secara terus-menerus.

X1.1.11.2 Terjadi pemisahan fasa dalam ruang anoda atau minyak melapisi elektroda.

X1.1.11.3 Jumlah total minyak yang ditambahkan pada tabung titrasi melebihi seperempat volume larutan dalam ruang anoda.

X1.1.11.4 Larutan dalam bejana titrasi telah berada lebih dari satu minggu.

X1.1.11.5 Peralatan menampilkan pesan yang salah yang menyarankan penggantian elektrolit secara langsung atau tidak – lihat pedoman pengoperasian peralatan.

X1.1.11.6 Hasil injeksi 10 µL air diluar rentang (10 000 ± 200) µg.

X1.1.7 Although standardization is not necessary in coulometric titrations, reagent performance deteriorates with use and must be regularly monitored by accurately injecting 10 000 µg or 10 µL of pure water. Suggested intervals are initially with fresh reagent, and then after every ten determinations.

X1.1.8 Rinse the clean dry syringe at least three times with the sample and discard the aliquots before taking an aliquot for injecting into the titration vessel.

X1.1.9 During the blank measurement instrument preparation, high background current for a prolonged period may be due to moisture on the inside walls of the titration vessel. Wash the inside with the electrolyte by gently shaking the vessel or by more vigorously stirring.

X1.1.10 The frit separating the vessel compartments may get clogged with sample residues; Disassemble the apparatus in such cases and acid clean the frit.

X1.1.11 Any time one of the following situations occurs, replace the anode and the cathode solutions and then repeat the preparation of the apparatus as in Section 9.

X1.1.11.1 Persistently high and unstable background current.

X1.1.11.2 Phase separation in the anode compartment or the sample coating the electrodes.

X1.1.11.3 The total amount of sample added to the titration vessel exceeds one fourth of the volume of solution in the anode compartment.

X1.1.11.4 The solutions in the titration vessel are over one week old.

X1.1.11.5 The instrument displays error messages that suggest replacement of the electrodes.

X1.1.11.6 The results of a 10 µL injection of water is outside (10 000 ± 200) µg.





X1.1.12 Bersihkan wadah anoda dan katoda secara menyeluruh dengan *xylene* jika tabung terkontaminasi oleh produk. Jangan pernah menggunakan aseton atau jenis keton lain

X1.1.12 If the titration vessel gets contaminated with the sample, thoroughly clean the anode and cathode compartments with *xylene*. Never use acetone or similar ketones.

### Ringkasan perubahan

### Summary of changes

Subkomite D02.02 telah mengidentifikasi lokasi perubahan di dalam standar ini sejak penerbitan terakhir (D6304-04a<sup>e1</sup>), yang dapat berpengaruh pada penggunaan standar ini.

Subcommittee D02.02 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D6304-04a<sup>e1</sup>) that may impact the use of this standard.

- (1) Kesalahan-kesalahan pada persamaan 15.3 diperbaiki.
- (2) Ditambahkan 4 persamaan (persamaan 3-6) pada 15.3 dan 15.3.1.

- (1) Corrected errors in the equations in 15.3.
- (2) Added four separate equations (Eq 3-6) in 15.3 and 15.3.1.

